

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-083107

(43)Date of publication of application : 26.04.1986

(51)Int.Cl.

A61K 6/06

C04B 7/00

// C01B 25/32

(21)Application number : 58-
199956

(71)Applicant : MIRAI KAGAKU
KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 27.10.1983 (72)Inventor : AZUMA SETSUO

(54) DENTAL CEMENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition having improved adaptability to organisms, comprising tricalcium α -phosphate as a main component and a specific amount of a metal oxide.

CONSTITUTION: The titled composition comprising tricalcium α -phosphate having high chemical activity, forming calcium hydroxide apatite by hydration reaction, as a main component, and ≤ 24 wt.% metal oxide. Equimolar amounts of calcium γ -pyrophosphate and calcium carbonated are blended, uniformed, heated to $1,200^{\circ}\text{C}$, kept for one hour, quenched, pulverized, to give tricalcium γ -phosphate powder, which is mixed with 0W24wt.% oxide such as Zn, Al, or Mg, calcined at $\leq 1,000^{\circ}\text{C}$ for 1 hour to prepare a powdery component, which is kneaded with an aqueous solution of unsaturated carboxylic acid polymer, to give the aimed cement composition.

TABLE-I (POWDER)

No.	δ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$	ZnO	Al_2O_3	MgO
P-1	100	0	0	0
P-2	90	10	0	0
P-3	90	5	3	2
P-4	80	20	0	0
P-5	80	15	3	2
P-6	76	24	0	0
P-7	76	20	3	1

TABLE-II (LIQUID)

No	acrylic acid	fumaric acid	maleic acid	itaconic acid
L-1	97	0	3	0
L-2	90	5	5	0
L-3	90	0	5	5
L-4	80	0	10	10
L-5	80	10	0	10
L-6	70	0	10	20
L-7	70	0	30	0

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報(A) 昭61-83107

⑫ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)4月26日
 A 61 K 6/06 7166-4C
 C 04 B 7/00 8317-4G
 C 01 B 25/32 7508-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 歯科用セメント組成物

⑮ 特 願 昭58-199956

⑯ 出 願 昭58(1983)10月27日

⑰ 発 明 者 東 節 男 所沢市向陽町2087番地30号
 ⑱ 出 願 人 株式会社未来科学研究所 所沢市向陽町2087番地30号

明 細 書

1. 発明の名称

歯科用セメント組成物

2. 特許請求の範囲

1) α -リン酸三カルシウム $\{ \alpha - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \}$ を主成分とし全無酸化物を0〜24%含有することとを特徴とする歯科用セメント組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は生体適応性に優れた歯科用セメント組成物に関する。 歯科医師の臨床分野に於ける公知のセメント材料としては、酸化亜鉛を正リン酸水溶液で中和して用いるリン酸亜鉛セメント、酸化珪素を正リン酸水溶液で中和して用いるアイ酸セメント、又上記正リン酸約70%水溶液で中和する代わりにポリ不飽和カルボン酸約50%溶液で酸化亜鉛と中和するポリカルボン酸セメント（ポリカルボキシレートセメント）、酸化珪素と中和するイオノマーセメント等があるが、いずれも生体親和性の点で充分とは言えない。その結果腐蝕への耐性、浸透腐蝕への侵入等多くの問題点があ

る。

又、特開58-83405 に述べられているように酸化亜鉛等の全無酸化物に不飽和カルボン酸の重合物の乾燥粉末を予め混入した水硬性カルボン酸セメントにアバタイト $\{ \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \}$ を混合した公知技術もある。

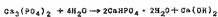
アバタイトは化学的に活性が低いセメント結合剤である不飽和カルボン酸と反応するのは酸化亜鉛等の全無酸化物である。従ってアバタイトの混入量が増加するにしたがって粘性（主に硬固力）が低下してくる。その為生体親和性と粘性とは二律背反の関係にありアバタイトの特徴である生体親和性と充分に満足させる歯科用セメントの実現は困難である。

本発明はこの化学活性の低いアバタイトの代わりにアバタイト前駆体であり化学活性のある α -リン酸三カルシウムを用いる歯科用セメントを提供することにある。

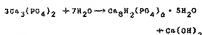
α -リン酸三カルシウムは水相反応によりpH条件下においてリン酸水素カルシウム、リン酸ハカ

ルシウム、水酸化カルシウムアバタイトが生成されることが知られている。

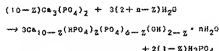
(1) PH 5.5 以下で



(2) PH 5.5 ～ 7.5 で



(3) PH 7.5 以上で



この様にα-リン酸三カルシウムは化学活性が高く水相反応により水酸化カルシウムアバタイトを生成することを利用して生体親和性の高い歯科用組成物を提供することが可能となった。

本発明の基本成分であり歯科用セメント組成物の粉末成分となるα-リン酸三カルシウムは、δ-ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムを等モル量混合し均一化した後、1200°Cに昇温し1時間保持した後、急冷させる。これを用途に応じて微

粒化(150メッシュ通過)する。このα-リン酸三カルシウムに必要に応じて0～24重量部の範囲で亜鉛、アルミニウム、フッ素シウムの酸化物を添加して1000°C以下で1時間焼入後微粒化して用いる。この熟合成されたα-リン酸三カルシウムは化学的活性に富み水のみと反応して硬化すると同時にアバタイト様に粒化する。従って公知技術のアバタイト(非活性)をセメント粉末に混入するよりも活性がよくなる可能性が高い。

以下に実施例で本発明を更に詳しく説明する。

1) 粉末 (P)

δ-ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムを等モル量混合し、その混合物を表一【の様に金属酸化物を加え1200°Cで2時間熟合成する。これを微粒粉末化してセメント粉末とする。

表一

NO.	δ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$	ZnO	Al_2O_3	MgO
P-1	100	0	0	0
P-2	90	10	0	0
P-3	80	5	3	2
P-4	80	20	0	0
P-5	80	15	3	2
P-6	70	24	0	0
P-7	70	20	3	1

2) 溶 液 (L)

公知の方法で表一【の組成となる無重合物を合成し増粘操作性を考慮した上で約50部水溶液として用いる。

表二

NO	アクリル酸	フマル酸	マレイン酸	イタコン酸
L-1	97	0	3	0
L-2	90	5	5	0
L-3	90	0	5	5
L-4	80	0	0	10
L-5	80	10	0	10
L-6	70	0	10	20
L-7	70	0	30	0

特開昭61-83107 (3)

2) セメントの特性

1)、2)で述べられた粉末組成物、液体組成物を

混合し特性を測定した。(表-III)

試験法は J I S 5 6602 に従った。

表-III

P	L	ρ_c (g)	硬化時間 (23℃)	圧縮強度 (kg/cm ²)
P-1	L-1	1.7	4	620
"	L-4	1.7	5	710
"	L-6	1.8	5	730
P-6	L-1	1.7	5	860
"	L-4	1.7	5	880
"	L-6	1.7	5	900